

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiya MATSUBARA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PROCESS FOR PRODUCING INORGANIC SPHERES

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-205609	July 15, 2002
Japan	2003-069832	March 14, 2003
Japan	2003-095526	March 31, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月15日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-205609

[ST.10/C]:

[JP2002-205609]

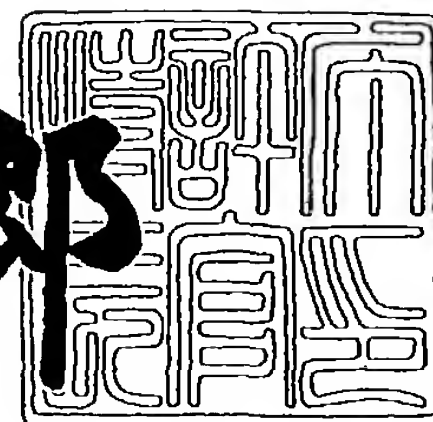
出 願 人
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2003年 6月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047103

【書類名】 特許願

【整理番号】 20020061

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/16

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 山田 兼士

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 松原 俊哉

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 角崎 健太郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 立松 伸

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 山田 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 江畑 研一

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代表者】 石津 進也

【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ多孔質球状体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流速 $0.001 \sim 1 \text{ m/s}$ かつ層流状態で流れる有機液体中に、微小口径の供給口からシリカを含む水性液体を供給して、有機液体が分散質でシリカを含む水性液体が分散相である W/O 型エマルジョンを形成した後、該 W/O 型エマルジョン中のシリカを含む水性液体をゲル化するシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 2】

有機液体の流れのレイノルズ数が 200 以下である請求項 1 記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 3】

シリカを含む水性液体の供給口の断面が、直径 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の円である請求項 1 または 2 記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 4】

シリカを含む水性液体の供給口の断面が内側に凸でない形状を有し、断面形状に内接する円の直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、断面形状に外接する円の直径が $500 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ断面形状に内接する円の直径に対する断面形状に外接する円の直径の比が 20 以下である請求項 1 または 2 に記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 5】

シリカを含む水性液体の供給口を、有機液体の流路上に、供給口の断面形状に外接する円の直径の $1/2$ 以上離して複数個設置する請求項 1 ～ 4 いずれか 1 に記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 6】

シリカを含む水性液体が、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液である請求項 1 ～ 5 いずれか 1 に記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 7】

アルカリ金属のケイ酸塩水溶液を分散相とする W/O 型エマルジョン中に、酸

を添加することでゲル化させる請求項 6 記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 8】

有機液体が炭素数 9 ～ 1 2 の飽和炭化水素である請求項 1 ～ 7 いずれか 1 に記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【請求項 9】

有機液体の流速に対する、シリカを含む水性液体の供給口部分における流速の線速比が 0. 0 1 ～ 2 0 0 である請求項 1 ～ 8 いずれか 1 に記載のシリカ多孔質球状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ多孔質球状体の製造方法に関する。特に、液体クロマトグラフィ用充填材、化粧品用フィラー、触媒担体などに有用な実質的に均一粒子径を持つシリカ多孔質球状体の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、無機質球状体を得る方法として種々の方法が知られている。特開昭 6 1 - 1 7 1 5 3 3 号には、シリカゾルをスプレードライヤーで球状化し乾燥する方法が開示されている。この方法では、平均粒子径 1 0 μ m 未満のものを作成することが困難であり、また、作成したものの粒子径分布幅が広く、粒子表面にくぼみができるなど形状もいびつになりやすい。

【 0 0 0 3 】

特公昭 5 7 - 5 5 4 5 4 号には、無機化合物水溶液と有機液体とを混合して W / O 型エマルジョンを作成し、該エマルジョン中の無機化合物水溶液の液滴内に無機粒子を沈殿させることにより、無機質球状体を得る方法が開示されている。この方法で得られる無機質球状体は、上記スプレードライヤー法と比較すると粒子径分布は均一であるが、エマルジョンの粒子径分布に依存して、無機質球状体の粒子径分布もまだ広いものであった。

【 0 0 0 4 】

特開平 5 - 2 3 5 6 5 号には、厚さ方向に貫通した穴を有する高分子膜を通して無機化合物水溶液を有機液体中に注入することで W / O 型エマルジョンを作成し、該エマルジョン中の無機化合物水溶液の液滴から無機質球状体を得る方法が開示されている。この方法では、エマルジョンの粒子径分布を狭いものにできるが、粒子径が高分子膜の物性に左右されること、および有機液体の流れが制御されていないことによるエマルジョン粒子径分布が生じるため、無機質球状体の粒子径の均一性という点では不十分であった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、実質的に均一な粒子径を有するシリカ多孔質球状体の製造方法を提供することである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、流速 $0.001 \sim 1 \text{ m/s}$ かつ層流状態で流れる有機液体中に、微小口径の供給口からシリカを含む水性液体を供給して、有機液体が分散質でシリカを含む水性液体が分散相である W / O 型エマルジョンを形成した後、該 W / O 型エマルジョン中のシリカを含む水性液体をゲル化するシリカ多孔質球状体の製造方法を提供する。

【 0 0 0 7 】

本発明では、粒子径が均一なシリカ多孔質球状体は、走査電子顕微鏡にて撮影した写真より実測した個数平均粒子径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 以下であり、実測した粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値が 0.10 以下のものが得られる

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

シリカを含む水性液体は、水溶性シリカが溶解した水溶液、または、シリカゾルなどの固体シリカが分散した水性分散液のいずれでも使用できる。特に、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好ましく使用される。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどがあげられ、中でも入手の容易さ、

経済的理由によりナトリウムが最も好ましい。ナトリウムとケイ酸の割合は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ （モル比）で2.0～3.8が好ましく、さらには2.0～3.5が好ましい。また、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の濃度は、 SiO_2 濃度として5～30質量%が好ましく、さらには5～25質量%が好ましい。

【0009】

有機液体としては、炭素数9～12の飽和炭化水素が好ましい。この場合、操作性、火気への安全性、ゲル化した粒子との溶媒の分離性、生成シリカゲル粒子の形状特性、水への溶媒の溶解性などを総合的に考慮して最も好ましい結果が得られる。炭素数が9～12の飽和炭化水素は、単独で使用してもよいし、このうちの二種以上を混合して使用してもよい。また、炭素数が9～12の飽和炭化水素は、直鎖状炭化水素であってもよいし、側鎖を有する炭化水素であってもよいが、その化学的安定性が良好な点で、炭化水素の中でも直鎖飽和炭化水素が特に望ましい。

【0010】

炭素数9～12の飽和炭化水素の引火点としては、20～80℃のものが好ましい。引火点が20℃未満の飽和炭化水素を有機液体とした場合、引火点が低すぎるため、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液をゲル化する際、防火上、作業環境上問題となる。また、引火点が80℃を超えると、得られる多孔質球状シリカへの炭化水素の付着が無視できなくなる。

【0011】

本発明では、ゲル化後のシリカ多孔質球状体と有機液体とは、通常は固液分離される。分離後のシリカ多孔質球状体に付着または吸着している有機液体は、乾燥操作などにより気化、分離するのが好ましい。気化により分離しやすいという面では有機液体は沸点が200℃以下であることが好ましく、これらの条件を満たすものとしては、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ または $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ が好ましく、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ が最も好ましい。

【0012】

本発明では、W/O型エマルジョンの形成の際には界面活性剤を使用するのが好ましい。このときの界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤またはカチオ

ン系界面活性剤も使用可能であるが、親水性、親油性の調整が容易である点でノニオン系界面活性剤が好ましい。例えば、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどが望ましい。

【 0 0 1 3 】

界面活性剤の使用量は、界面活性剤の種類、HLB、目的とするシリカ多孔質球状体の粒子径などによって異なるが、上記有機液体中に500～20000ppm、好ましくは1000～10000ppm含有させるのが好ましい。500ppm未満であると、乳化される水溶液の液滴が大きくなり、エマルジョンが不安定になる。また、20000ppmを超えると、製品であるシリカ多孔質球状体粒子に付着する界面活性剤の量が多くなり好ましくない。

【 0 0 1 4 】

本発明では、層流で流れる前記有機液体中に、微小口径の供給口からシリカを含む水性液体を供給することにより、有機液体中が分散質（連続相）となりこの中に前記シリカを含有する水溶液の液滴が分散相となったエマルジョン、すなわちW/O型エマルジョンを形成する。

【 0 0 1 5 】

ここで、流路中における有機液体の流れは、レイノルズ数が2100以下であることが好ましい。ここで、流路の断面が円形である場合は、レイノルズ数（ $-$ ） $= D \cdot u \cdot \rho / \mu$ で計算され、流路の内径Dは流路の断面における最小径を使用する。ここで、D（流路の内径：m）、u（平均流速：m/s）、 ρ （流体密度：kg/m³）、 μ （流体粘度：kg/(m·s)）である。

【 0 0 1 6 】

また、流路の断面が円形でない場合は、レイノルズ数（ $-$ ） $= 4 \times r \cdot u \cdot \rho / \mu$ で計算される。ここでrは、流路動水半径（m） $=$ 流路の断面積（m²）/流路断面の流体に接する周長（m）であり、u、 ρ 、 μ は上式と同じ。

【 0 0 1 7 】

レイノルズ数が2100以下の場合、有機液体の流れは層流状態であるため、

微小口径の供給口を介して供給されるシリカを含む水性液体が、常に一定の粒子径を有するW/O型エマルジョンになるものと推定している。このため、実質的に粒子径が均一なシリカ多孔質球状体が製造されうる。逆に、レイノルズ数が2100を超える場合、有機液体の流れが乱れたものとなり、従来の技術と同様に粒子径が不揃いなW/O型エマルジョンとなり、その結果、シリカ多孔質球状体も粒子径が不揃いなものとなる。この有機液体が流れる流路の形状については、特に限定されない。

【0018】

また、より有機液体の流れを安定させるために、有機液体の流れのレイノルズ数が200以下であることがさらに好ましい。レイノルズ数が20以下である場合は、特に好ましい。

【0019】

有機液体の流速は0.001~1 m/sである場合は、粒子径分布の狭い液滴が形成され、得られるシリカ多孔質球状体の粒子径分布の狭いものが得られる。有機液体の流速が0.01~0.5 m/sである場合はさらに好ましい。

【0020】

シリカを含む水性液体を供給する供給口は、断面の形状が円形が好ましいが、内側に凸でない形状を有し、断面形状に外接する円の直径と断面形状に内接する円の直径の比が20以下の穴が適用可能である。円形状以外の内側に凸でない形状を有する場合、特に長方形、楕円の穴が工作が容易である点で好ましい。ただし、いずれの穴においても有機液体の流路の幅より小さい穴であることが必須である。

【0021】

供給口から出てくるシリカを含む水性液体は、供給口の出口において界面張力によりその口径よりも大きく成長する。その後液滴は、有機液体の流れにより切り離され有機液体中で液滴となる。このとき、有機液体の流れが層流状態であることにより、常に一定の条件でシリカを含む水性液体が切り離され、一つの穴から発生するエマルジョン粒子は実質的に一定の粒子径になるものと推定している。

【 0 0 2 2 】

供給口の断面が円の場合、その直径は $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに好ましくは $1 \sim 300 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、シリカを含む水性液体の供給量が小さく、生産性の点で好ましくない。また、 $500 \mu\text{m}$ より大きい場合は、生成するエマルジョン粒子が不均一なものとなり好ましくない。

【 0 0 2 3 】

円形状以外の、断面形状に内接する円の直径に対する断面形状に外接する円の直径の比が 20 以下であることが好ましい。この場合、穴の出口で液滴となった時点で液滴は曲率分布をもち、比較的早期に自発的に切り離され有機液体中で液滴になるものと推定している。この場合は、円形状の穴を使用した場合と比べ、比較的エマルジョン粒子径が小さいものが得られやすい。

【 0 0 2 4 】

シリカを含む水性液体の供給口の断面が円形でない場合は、断面形状に内接する円の直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、断面形状に外接する円の直径が $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに断面形状に内接する円の直径が $1 \mu\text{m}$ 以上、断面形状に外接する円の直径が $300 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。断面形状に内接する円の直径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、シリカの含む水溶液の供給量が小さく、生産性の点で好ましくない。また、断面形状に外接する円の直径が $500 \mu\text{m}$ より大きい場合は、生成するエマルジョン粒子が不均一なものとなり好ましくない。

【 0 0 2 5 】

また、断面形状に外接する円の直径と断面形状に内接する円の直径の比は 20 以下が好ましい。さらに好ましくは 10 以下である。20 を超える場合、長径方向で液滴が分割される傾向がみられ、その結果エマルジョン粒子が不均一なものとなり好ましくない。

【 0 0 2 6 】

生成する W/O 型エマルジョンの液滴径は、穴の形状に影響されるとともに、有機液体の流れ方向の線速と、貫通した穴から供給されるシリカを含む水性液体の供給穴部分での流れ方向の線速の比に影響される。有機液体の流れ方向の線速と、貫通した穴から供給されるシリカを含む水性液体の供給口部分での流れ方向

の線速の比が0.01～200であることが好ましい。さらに好ましくは0.1～100である。200より大きい場合は、有機液体を大過剰に消費してしまうため経済的観点から好ましくない。また、0.01未満では、有機液体による切り離しの効果が不安定となり、エマルジョン粒子が不均一なものとなり好ましくない。

【0027】

シリカを含む水性液体を供給する貫通した穴は、有機液体の流路上に供給口の断面形状に外接する円の直径の1/2以上離して複数個設置するのが好ましい。さらに好ましくは、供給口の断面形状に外接する円の直径以上離して複数個設置するのが好ましい。外接する円の直径の1/2より密接してシリカを含む水性液体を供給する貫通した穴を設置すると、エマルジョンの液滴が合一し、その結果粒子径が不均一になるため好ましくない。ただし、合一しない範囲でなるべく密接して設置することで、生産性を向上できるので好ましい。

【0028】

シリカを含む水性液体の供給口は、水性媒体の液の流れが有機液体の流れに対して直角に設置するのが好ましいが、有機液体の流れに対して平行に設置することもできる。

【0029】

有機液体中にシリカを含む水性液体の液滴が分散したW/O型エマルジョンをゲル化することにより、球状である水溶液の分散液滴は、この球状を保持したままゲル化され、球状のシリカヒドロゲルが得られる。ゲル化には、エマルジョン中にゲル化剤を導入するのが好ましい。ゲル化剤としては、無機酸や有機酸などの酸が用いられ、特に無機酸である硫酸、塩酸、硝酸、炭酸などが好ましい。操作の容易性などの点で、最も簡便で好ましいのは、炭酸ガスを用いる方法である。炭酸ガスは、100%濃度の純炭酸ガスを導入してもよいし、空気や不活性ガスで希釈した炭酸ガスを導入してもよい。ゲル化に要する時間は、通常4～30minが好ましく、ゲル化時の温度は5～30℃が好ましい。

【0030】

ゲル化終了後は、反応系を静置して、有機液体の相とシリカヒドロゲルを含む

水性相に 2 相分離させてシリカゲルを分離するのが好ましい。有機液体として飽和炭化水素を用いた場合は、上部に有機液体の相が、下部にシリカヒドロゲルを含む水性相が分離するので、両者を公知の手段により分離する。

【0 0 3 1】

シリカヒドロゲルの水スラリーは、所望により硫酸などの酸を添加して pH を 1 ～ 5 程度に調整してゲル化を完結させ、または 6 0 ～ 1 5 0 °C、好ましくは 8 0 ～ 1 2 0 °C の温度で水蒸気蒸留して当該水スラリー中に残留している僅かの飽和炭化水素を留出して除去し、さらには pH 7 ～ 9 程度の適当な pH で加温してシリカヒドロゲルの熟成を行う。

【0 0 3 2】

必要に応じて、上記の熟成処理などを行った後、水スラリーをろ過してシリカヒドロゲルを得、これを 1 0 0 ～ 1 5 0 °C 程度の温度で、1 0 ～ 3 0 時間程度乾燥することにより、シリカ多孔質球状体粒子が得られる。

【0 0 3 3】

なお、シリカを含む水性液体としてケイ酸アルカリ水溶液を用い、ゲル化剤として酸を用いた場合、アルカリ金属塩（例えばゲル化剤が炭酸であれば炭酸ナトリウムなど）が副生するので、この塩がシリカ多孔質球状体への混入を防止するため、ろ過した際のシリカヒドロゲル（ウェットケーキ）は十分水洗することが好ましい。場合によっては、水洗後のウェットケーキに再度水を添加してスラリーとして、再度ろ過、水洗を繰り返してもよい。なおこの際、所望により当該スラリーの pH を 1 ～ 5 程度に調整して再度熟成する操作を行ってもよい。

【0 0 3 4】

【実施例】

〔例 1〕

（1）（溶液の調整）

SiO₂ 濃度 2 4 . 4 質量%、Na₂O 濃度 8 . 1 4 質量%（SiO₂/Na₂O モル比 = 3 . 0 9）のケイ酸ナトリウム水溶液を調整した。有機液体は直鎖飽和炭化水素 C_{1 0}H_{2 2} を使用し、あらかじめ界面活性剤としてソルビタンモノオレイン酸エステルを 5 0 0 0 p p m 溶解したものを準備した。

【 0 0 3 5 】

(2) (乳化装置作製)

まず、厚さ 2 mm、50 mm 角の亚克力製の板を用意し、幅 500 μ m、深さ 100 μ m の溝を図 1 のように作製した。また、もう 1 枚の厚さ 2 mm、50 mm 角の亚克力製の板に、図 2 のように内径 500 μ m の穴（有機液体の供給口 1）と、内径 100 μ m の穴（シリカを含む水性液体の供給口 2）を作製した。次いで、作製した 2 枚の亚克力製の板を市販のクランプにて図 3 のように固定した。さらに、有機液体の供給口 1 とシリカを含む水性液体の供給口 2 にシリンジ用針をエポキシ系接着剤により固定し、各穴供給口よりシリンジポンプにて液を供給できるようにした。作製した装置はあらかじめ水を供給することで液が漏洩しないことを確認した。

【 0 0 3 6 】

(3) (乳化)

(2) で作製した乳化装置を使用し、有機液体の供給口 1 より (1) で調整した界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ を、シリカを含む水性液体の供給口 2 より (1) で調製したケイ酸ナトリウム水溶液を供給することで、ケイ酸ナトリウム水溶液が界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ 中に分散する W/O 型エマルジョンを連続的に作成した。このとき界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ の供給量は 7.2 ml/h であり、流路における流れ方向の線速は 4.0 cm/s であった。実験は常温で行い、このとき、直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ の流れのレイノルズ数は約 6 であり、層流状態であった。また、ケイ酸ナトリウム水溶液の供給量は 0.06 ml/h であり、貫通する穴における流れ方向の線速は 0.21 cm/s であった。また、有機液体の流れ方向の線速と、シリカを含む水性液体の供給口部分での流れ方向の線速の比は 19 であった。目視により確認したところ、エマルジョン粒子は実質的に均一な粒子径を持ち、約 130 μ m であった。

【 0 0 3 7 】

(4) (ゲル化)

(1) で作成した界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ を 50

ml のメスシリンダーに入れ、この溶液中に炭酸ガスを 100 ml/min の供給速度で吹き込んだ。(3) で作成した W/O 型エマルジョンを連続的に該メスシリンダーに供給することで予備ゲル化を行った。生成したシリカヒドロゲルを直鎖飽和炭化水素 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ から比重差で 2 相分離し、シリカヒドロゲルの水スラリーを得た。次いで、シリカヒドロゲルの水スラリーに 0.1 規定の硫酸水溶液を加えることで、 25°C で pH 9 に調整した後、 80°C において 1 時間熟成した。その後室温まで放冷し、さらに 2.0 質量% の硫酸水溶液にて pH 2 に調整し 3 時間静置した。次いで、ろ過洗浄し、 120°C で 20 時間乾燥することでシリカ多孔質球状体を得た。

【0038】

(5) (形状確認)

得られたシリカ多孔質球状体は、走査顕微鏡写真より真球状であることが確認できた。また、その写真から粒子径分布を実測した。粒子径分布は粒子 1000 個以上を基準とし、複数の写真より写真内に確認できる全数を測定した結果を使用した。個数平均粒子径は $115\text{ }\mu\text{m}$ であり、標準偏差は $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。このときの、粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値は、0.052 であり、実質的に均一な粒子径のシリカ多孔質球状体であった。

【0039】

[例 2]

(1) (溶液の調整)

例 1 と同様にして調整した。

【0040】

(2) (乳化装置作製)

内径 $500\text{ }\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製のチューブに、内径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、外径 $410\text{ }\mu\text{m}$ のシリンジ用針を図 6 のように差込み固定した。チューブ端 3 と、シリンジ用針 4 それぞれよりシリンジポンプにて液を供給できるようにした。作製した装置はあらかじめ水を供給することで液が漏洩しないことを確認した。

【0041】

(3) (乳化)

(2) で作製した乳化装置を使用し、チューブ端 3 より (1) で調整した界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ を、シリンジ用針 4 より (1) で調整したケイ酸ナトリウム水溶液を供給することで、ケイ酸ナトリウム水溶液が界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ 中に分散する W/O 型エマルジョンを連続的に作成した。このとき界面活性剤を溶解した直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ の供給量は 20 ml/h であり、流路における流れ方向の線速は 8.6 cm/s であった。実験は常温で行い、このときの直鎖飽和炭化水素 $C_{10}H_{22}$ の流れのレイノルズ数は約 7 であり、層流状態であった。また、ケイ酸ナトリウム水溶液の供給量は 0.3 ml/h であり、貫通する穴における流れ方向の線速は 0.27 cm/s であった。また、有機液体の流れ方向の線速と、貫通した穴から供給されるシリカを含む水性液体の供給穴部分での流れ方向の線速の比は 32 であった。目視により確認したところ、エマルジョン粒子は実質的に均一な粒子径を持ち、約 $270\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0042】

(4) (ゲル化)

例 1 と同様にして、シリカ多孔質球状体を作成した。

【0043】

(5) (形状確認)

得られたシリカ多孔質球状体は、走査顕微鏡写真より、ほぼ真球状であった。また、粒子径分布を実測した。粒子径分布は粒子 1000 個以上を基準とし、複数の写真より写真内に確認できる全数を測定した結果を使用した。個数平均粒子径は $227\text{ }\mu\text{m}$ であり、標準偏差は $14\text{ }\mu\text{m}$ であった。このときの、粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値は、0.062 であり、実質的に均一な粒子径のシリカ多孔質球状体であった。

【0044】

【発明の効果】

本発明によって、実質的に粒子径が均一なシリカ多孔質球状体を安定して製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 例 1 で用いた乳化装置の部材を示す図

【図 2】 例 1 で用いた乳化装置の別の部材を示す図

【図 3】 例 1 で用いた乳化装置の主要部を示す図

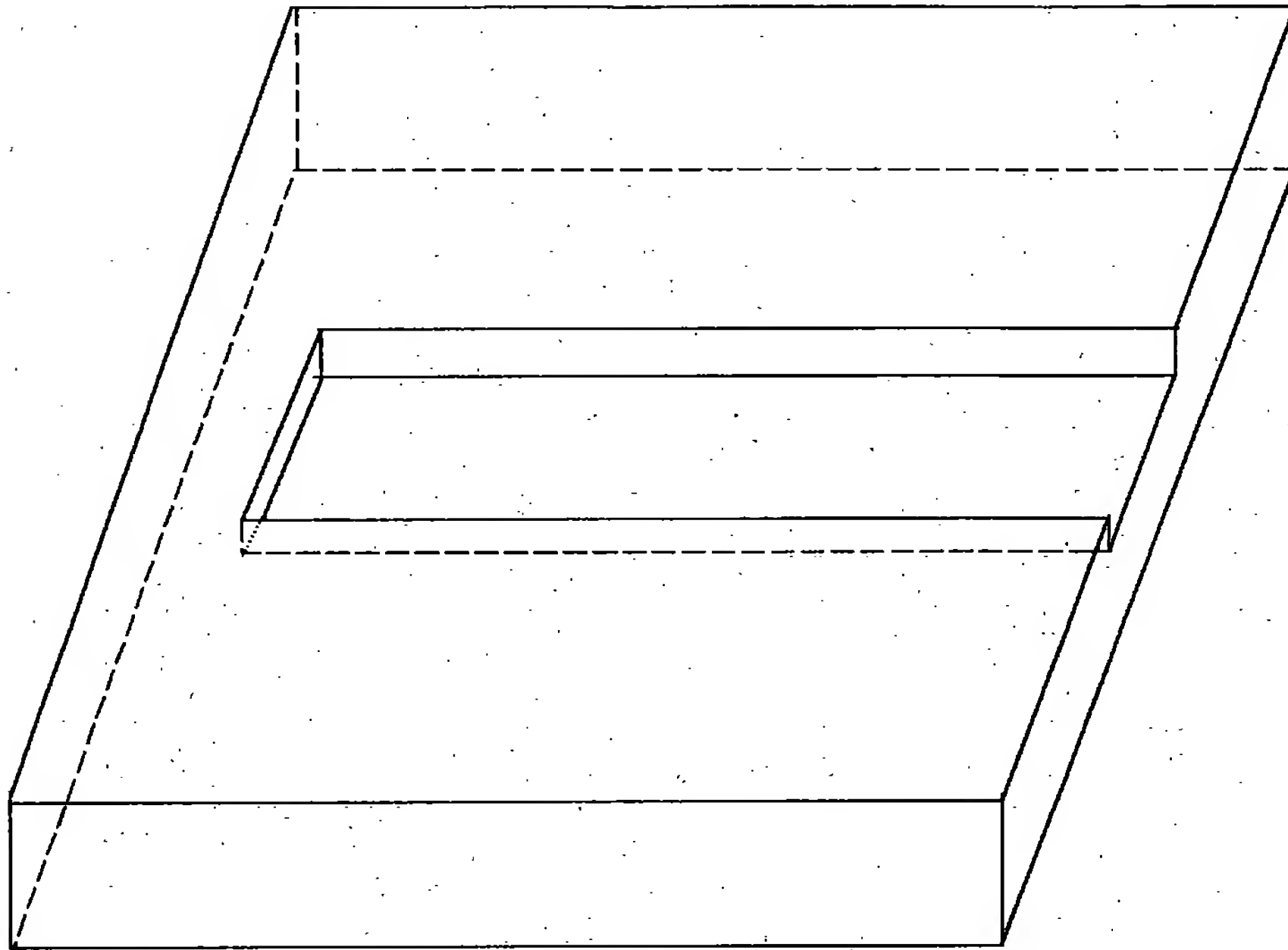
【図 4】 例 2 で用いた乳化装置の主要部を示す図

【符号の説明】

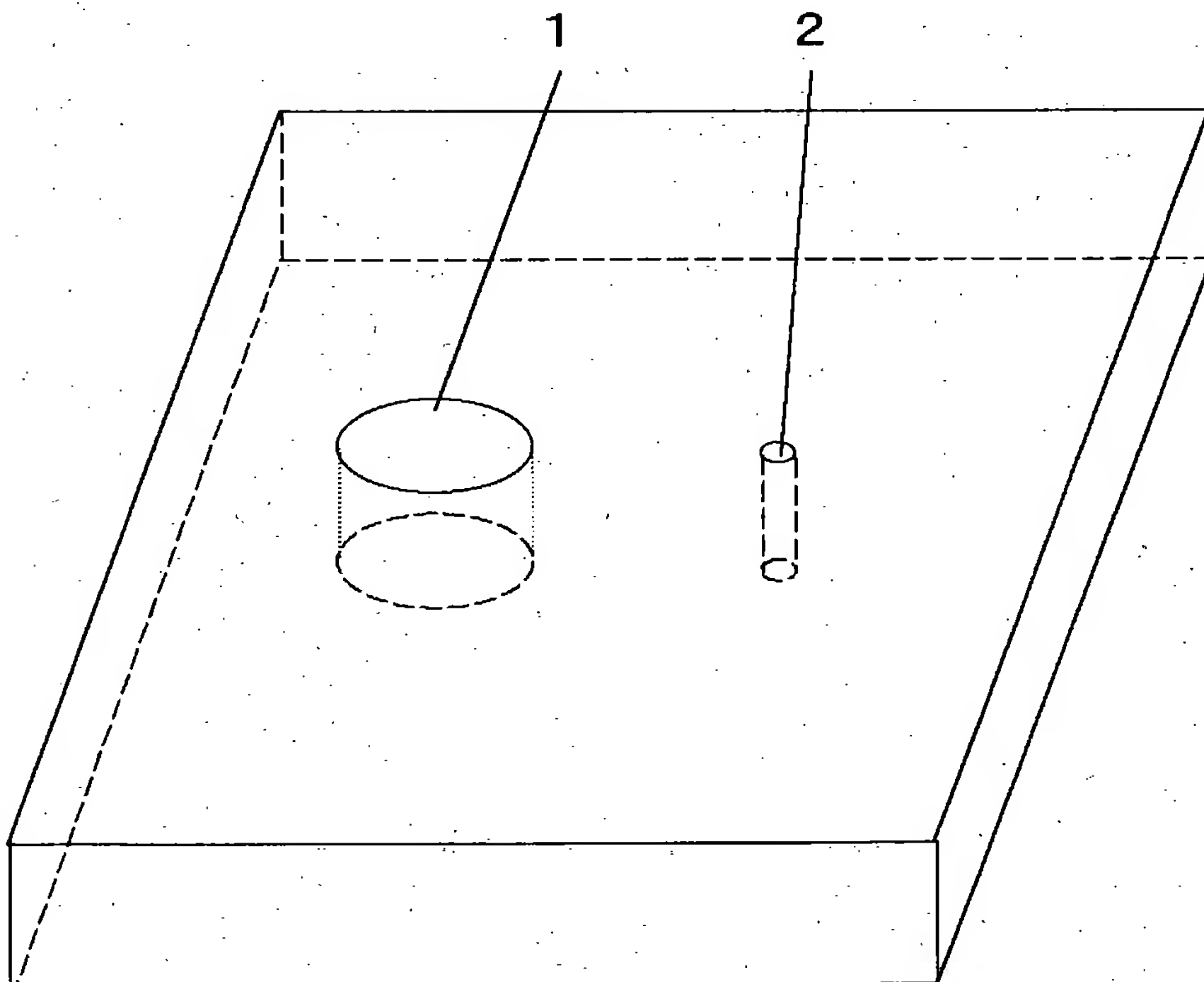
- 1 : 有機液体の供給口
- 2 : シリカを含む水性液体の供給口
- 3 : チューブ端
- 4 : シリンジ用針

【書類名】 図面

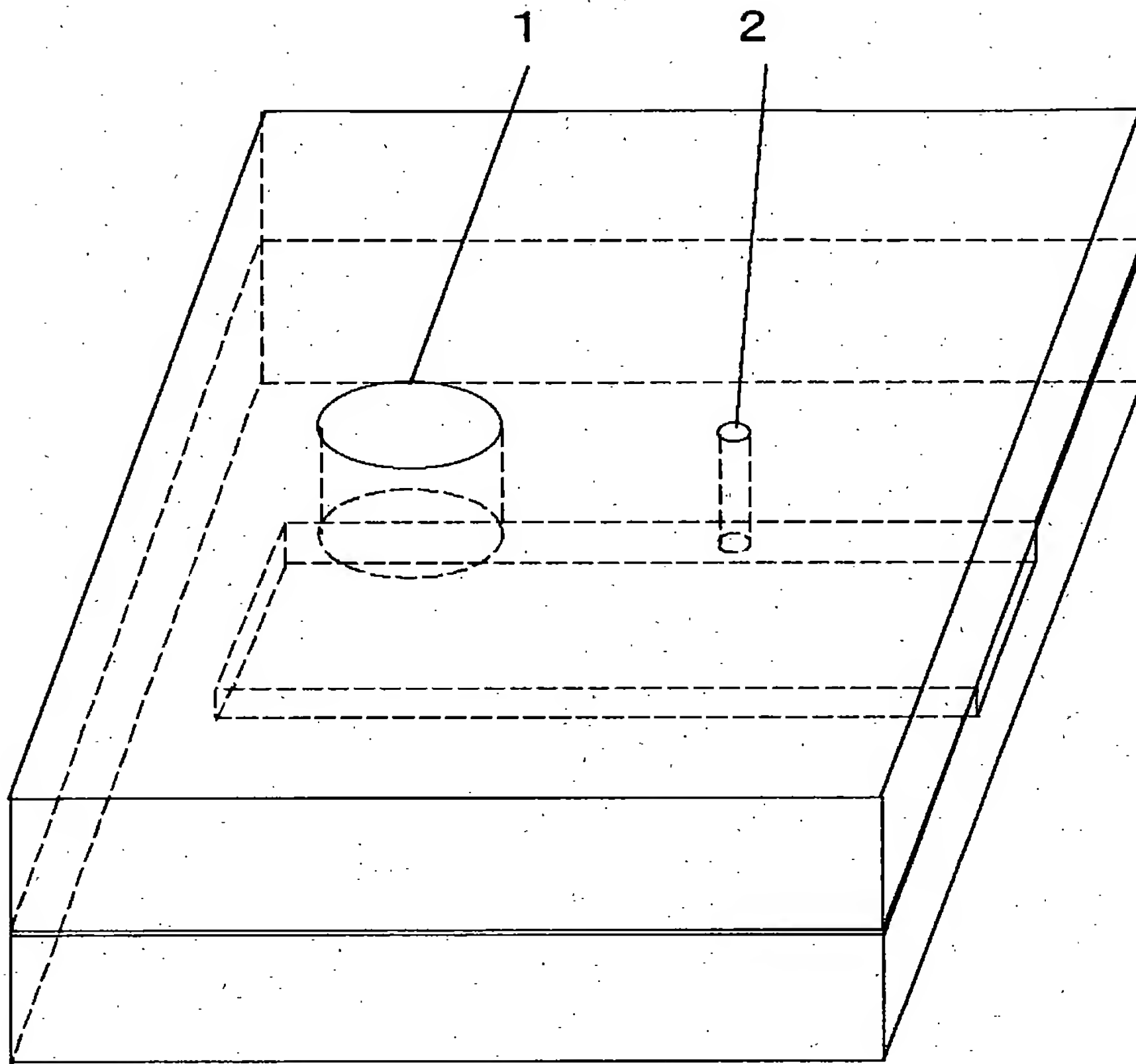
【図 1】



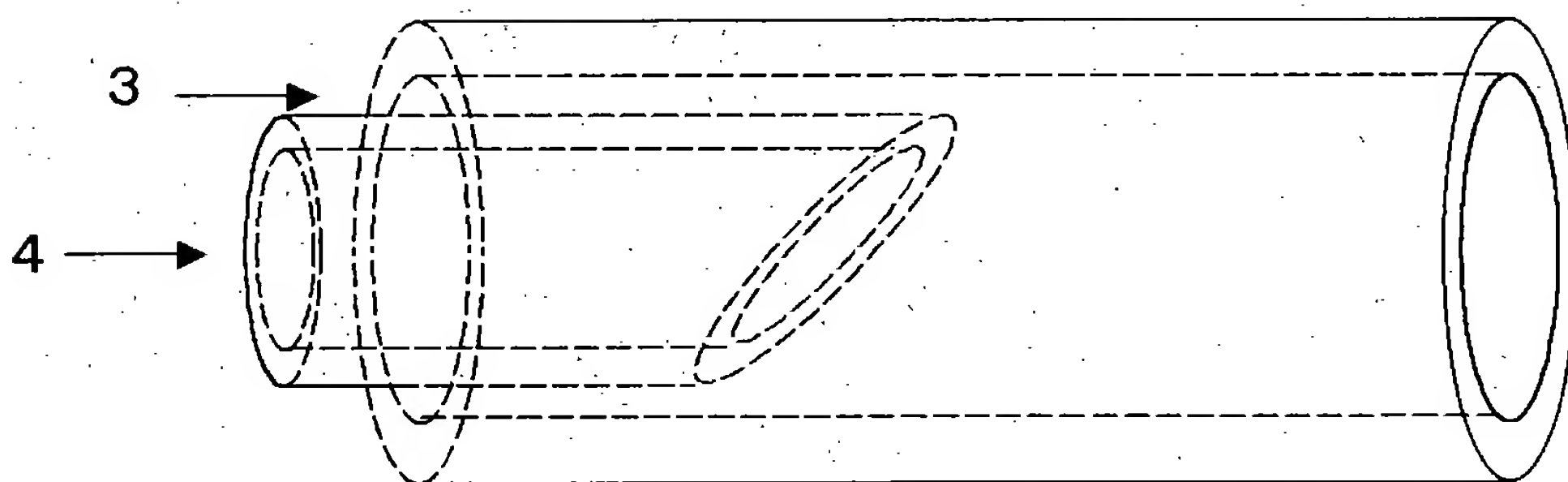
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 実質的に粒子径が均一なシリカ多孔質球状体を安定して製造する。

【解決手段】 流速 $0.001 \sim 1 \text{ m/s}$ かつ層流状態で流れる炭素数 $9 \sim 12$ の直鎖状飽和炭化水素などの有機液体に、微小口径の供給口（2）からケイ酸アルカリ金属塩水溶液などのシリカを含む水性液体を供給して、有機液体が分散質でシリカを含む水性液体が分散相である W/O 型エマルジョンを形成した後、炭酸ガスなどによって該 W/O 型エマルジョン中のシリカを含む水性液体をゲル化するシリカ多孔質球状体の製造方法。

【選択図】 図 3

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名 旭硝子株式会社